

# ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TREATING DEVICE, ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TREATING METHOD AND ELECTRODE SYSTEM FOR ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TREATING DEVICE

**Publication number:** JP2003049272 (A)

**Publication date:** 2003-02-21

**Inventor(s):** FUKUDA KAZUHIRO; TODA YOSHIRO; OISHI KIYOSHI; KONDO YOSHIKAZU; NISHIWAKI AKIRA

**Applicant(s):** KONISHIROKU PHOTO IND

**Classification:**

- international: **H05H1/24; B01J19/08; C23C16/505; H05H1/46; H05H1/24; B01J19/08; C23C16/50; H05H1/46;** (IPC1-7): C23C16/505; B01J19/08; H05H1/24; H05H1/46

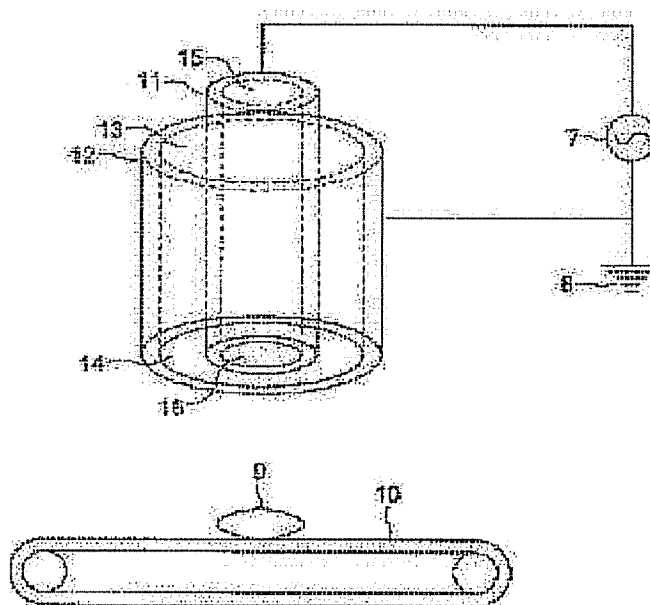
- European:

**Application number:** JP20010239127 20010807

**Priority number(s):** JP20010239127 20010807

## Abstract of JP 2003049272 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an atmospheric pressure plasma treating device and an atmospheric pressure plasma treating method which enable surface treatment of various shapes of base materials to be executed, are excellent in surface treating capacity to the base material and are excellent in productivity at a low cost. **SOLUTION:** The atmospheric pressure plasma treating device has a means for generating an excited inactive gas by exciting an inactive gas and a means for changing a reactive gas to plasma by bringing the excited inactive gas into contact with the reactive gas and surface treatment of the base material is executed by bringing the plasma of the reactive gas into contact with the surface of the base material.; The atmospheric pressure plasma treating device is characterized by bringing the excited inactive gas into contact with the reactive gas so as to hold the reactive gas therebetween or wrap the reactive gas therein.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-49272  
(P2003-49272A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C 16/505		C 2 3 C 16/505	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H 4 K 0 3 0
H 0 5 H 1/24		H 0 5 H 1/24	
1/46		1/46	M

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-239127(P2001-239127)

(22) 出願日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 福田 和浩

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 戸田 義朗

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 大石 清

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

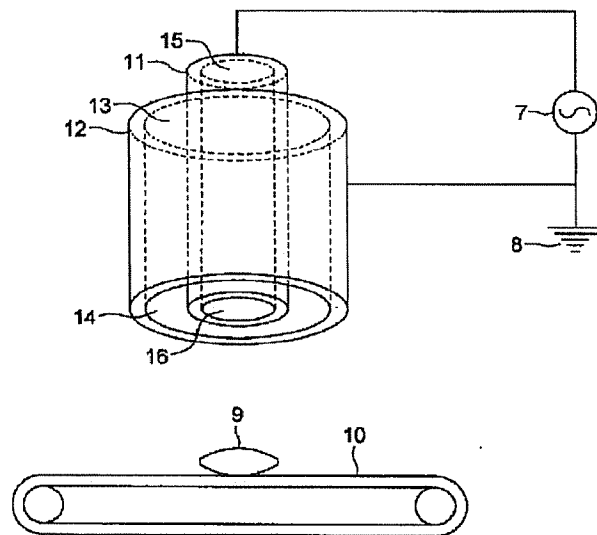
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大気圧プラズマ処理装置、大気圧プラズマ処理方法及び大気圧プラズマ処理装置用の電極システム

(57) 【要約】

【課題】 様々な形状の基材の表面処理を可能とし、かつ、基材への表面処理能力に優れ、低コストで生産性に優れた大気圧プラズマ処理装置及び大気圧プラズマ処理方法を提供する。

【解決手段】 不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させる手段と、反応ガスと前記励起不活性ガスとを接触させて前記反応ガスをプラズマ化させる手段と、を有し、前記プラズマ化した反応ガスを基材の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理装置において、前記反応ガスを挟み込む若しくは包み込むようにして前記励起不活性ガスを接触させるようにしたことを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させる手段と、反応ガスと前記励起不活性ガスとを接触させて前記反応ガスをプラズマ化させる手段と、を有し、前記プラズマ化した反応ガスを基材の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理装置において、前記反応ガスが前記励起不活性ガスに挟み込まれる若しくは包み込まれるようにして接触することを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 2】 プラズマ化した反応ガスを基材の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理装置において、不活性ガスを前記基材表面に供給する不活性ガス供給手段と、前記不活性ガス供給手段内部の不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させる手段と、反応ガスを前記基材表面に供給する反応ガス供給手段と、を有し、前記反応ガスが前記励起不活性ガスに挟み込まれる若しくは包み込まれることにより、前記反応ガスをプラズマ化したことを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 3】 前記不活性ガス供給手段は、励起不活性ガス放出口を有し、前記反応ガス供給手段は、反応ガス放出口を有しており、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガス放出口で挟み込む若しくは取り囲むように配置したことを特徴とする請求項 2 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 4】 前記不活性ガス供給手段は、第 1 の対向する平板電極対及び第 2 の対向する平板電極対により構成され、前記第 1 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第 2 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆したことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 5】 前記反応ガス供給手段は、前記第 1 の対向する平板電極対及び前記第 2 の対向する平板電極対の間に形成されていることを特徴とする請求項 4 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 6】 前記不活性ガス供給手段は対向する円筒状の電極により構成され、前記対向する円筒状の電極の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆したことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 7】 前記反応ガス供給手段は前記対向する円筒状の電極のうち、内側の電極の中に形成されていることを特徴とする請求項 6 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 8】 第 1 の対向する平板電極対と、第 2 の対向する平板電極対と、を有し、前記第 1 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第 2 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆し、さらに第 1 の対向する平板電極

対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極とを対向するように配置した大気圧プラズマ処理装置であって、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間、前記第 2 の対向する平板電極対の間それぞれに、不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口と、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間、前記第 2 の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間、前記第 2 の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記電極間で発生した励起不活性ガスを外に放出するための励起不活性ガス放出口と、対向する第 1 の対向する平板電極対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極との間に反応ガスを導入するための反応ガス導入口と、対向する第 1 の対向する平板電極対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極との間から前記反応ガスを外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガス放出口とで挟むように配置し、前記反応ガス放出口から放出される前記反応ガスと前記励起不活性ガス放出口から放出される前記励起不活性ガスが接触して発生するプラズマ化した反応ガスと接触する位置に基材を配置する大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 9】 筒管状である外側電極と、該外側電極の筒管内に同じく筒管状である内側電極と、を有し、前記外側電極、前記内側電極の少なくとも一方の対向する面を誘電体で被覆した大気圧プラズマ処理装置であって、前記外側電極と前記内側電極の間に不活性ガスを導入する不活性ガス導入口と、前記外側電極と前記内側電極の間に不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記外側電極と前記内側電極の間で発生した前記励起不活性ガスを前記外側電極と前記内側電極間の外に放出するための励起不活性ガス放出口と、前記内側電極の筒管内に反応ガスを導入する反応ガス導入口と、前記内側電極の筒管内に導入された反応ガスを前記内側電極の筒管内の外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口の周囲を前記励起不活性ガス放出口で取り囲むように配置し、前記反応ガス放出口から放出される反応ガスと前記励起不活性ガス放出口から放出される励起不活性ガスが接触して発生するプラズマ化した反応ガスに接触する位置に基材を配置する大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 10】 前記誘電体がセラミックス溶射膜を無機質材料で封孔処理したものであることを特徴とする請求項 4～9 のいずれか 1 項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 11】 前記セラミックス溶射膜が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であることを特徴とする請求項 10 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 1 2】 前記無機質材料が、ゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 1 3】 前記反応ガス放出口にノズル部材が配置されていることを特徴とする請求項 3 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 1 4】 前記励起不活性ガス放出口に励起不活性ガスの放出角度又は放出強度を調整するための部材が配置されていることを特徴とする請求項 3 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【請求項 1 5】 不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させ、反応ガスと前記励起不活性ガスを接触させて反応ガスをプラズマ化させ、該プラズマ化させた反応ガスを基材に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法において、前記反応ガスに前記励起不活性ガスを包み込む若しくは挟み込むように接触させることを特徴とする大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 1 6】 プラズマ化した反応ガスを基材の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法において、不活性ガスを前記基材表面に供給する不活性ガス供給手段と、反応ガスを前記基材表面に供給する反応ガス供給手段と、を有し、前記不活性ガス供給手段内部で前記不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させ、その後前記反応ガスを前記励起不活性ガスで挟み込む若しくは包みこむことにより、前記反応ガスをプラズマ化したことを特徴とする大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 1 7】 前記不活性ガス供給手段は励起不活性ガス放出口を有し、前記反応ガス供給手段は反応ガス放出口を有しており、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガスで挟み込む若しくは包み込むことにより、前記反応ガスをプラズマ化したことを特徴とする請求項 1 6 に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 1 8】 第 1 の対向する平板電極対と、第 2 の対向する平板電極対と、を有し、前記第 1 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第 2 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆し、さらに第 1 の対向する平板電極対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極とを対向するように配置した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法であって、前記大気圧プラズマ処理装置は、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間、前記第 2 の対向する平板電極対の電極間それぞれに、不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口と、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間、前記第 2 の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間、前記第 2 の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記励起不活性ガ

スを外に放出するための励起不活性ガス放出口と、対向する前記第 1 の対向する平板電極対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極との間に反応ガスを導入するための反応ガス導入口と、対向する前記第 1 の対向する平板電極対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極との間から反応ガスを外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガス放出口とで挟むように配置した大気圧プラズマ処理装置であり、前記反応ガス放出口から放出される前記反応ガスを前記励起不活性ガス放出口から放出される前記励起不活性ガスで挟み込むように接触させて前記反応ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した反応ガスを基材に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 1 9】 筒管状である外側電極と、該外側電極の筒管内に同じく筒管状である内側電極と、を有し、前記外側電極、前記内側電極の少なくとも一方を誘電体で被覆した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法であって、前記大気圧プラズマ処理装置は、前記外側電極と前記内側電極の間に不活性ガスを導入する不活性ガス導入口と、前記外側電極と前記内側電極間に不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記外側電極と前記内側電極間で発生した前記励起不活性ガスを前記外側電極と前記内側電極間の外に放出するための励起不活性ガス放出口と、前記内側電極の筒管内に反応ガスを導入する反応ガス導入口と、前記内側電極の筒管内に導入された反応ガスを前記内側電極の筒管内の外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口の周囲を前記励起不活性ガス放出口で取り囲むように配置した大気圧プラズマ処理装置であり、前記反応ガス放出口から放出される前記反応ガスを前記励起不活性ガス放出口から放出される前記励起不活性ガスで包み込むように接触させて前記反応ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した反応ガスを基材に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 2 0】 前記誘電体がセラミックス溶射膜を無機質材料で封孔処理したものであることを特徴とする請求項 1 8 又は 1 9 に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 2 1】 前記セラミックス溶射膜が  $Al_2O_3$  であることを特徴とする請求項 2 0 に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 2 2】 前記無機質材料が、ゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする請求項 2 0 又は 2 1 に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【請求項 2 3】 第 1 の対向する平板電極対と、第 2 の対向する平板電極対と、を有し、前記第 1 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第 2 の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆した大気圧プラズマ処理装置用の

電極システムであって、前記第 1 の対向する平板電極対の一方の電極と前記第 2 の対向する平板電極対の一方の電極とを対向するように配置し、前記第 1 の対向する平板電極対の電極間と、前記第 2 の対向する平板電極対の電極間それぞれに電圧を印加することを特徴とする大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【請求項 24】 筒管状である外側電極と、該外側電極の筒管内に筒管状である内側電極と、を有し、前記外側電極、前記内側電極の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆した大気圧プラズマ処理装置用の電極システムであって、前記外側電極と前記内側電極間に電圧を印加することを特徴とする大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【請求項 25】 前記誘電体がセラミックス溶射膜を無機質材料で封孔処理したものであることを特徴とする請求項 23 又は 24 に記載の大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【請求項 26】 前記セラミックス溶射膜が  $Al_2O_3$  であることを特徴とする請求項 25 に記載の大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【請求項 27】 前記無機質材料が、ゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする請求項 25 又は 26 に記載の大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧プラズマ処理装置、大気圧プラズマ処理方法及び大気圧プラズマ処理装置用の電極システムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、基材の表面処理方法としては、コロナ処理や真空プラズマ処理等が一般的に用いられてきた。しかしながら、コロナ処理は、基材の表面処理において均一に処理することが難しく、更に処理効果も低い。一方、真空プラズマ処理は、真空設備を必要とする為、設備費用が高額となる。更に、連続生産が出来ず、製膜速度が低いことから、生産性が低いという課題を有していた。

【0003】 これに対して、特開昭 61-238961 号等において、大気圧下で放電プラズマを発生させ、該放電プラズマにより高い処理効果を得る大気圧プラズマ処理方法が提案されている。大気圧プラズマ処理方法は、基材の表面に、均一な組成、物性、分布で親水性や撥水性を有する物質を厚みを均一にして製膜することができる。また大気圧又は大気圧近傍下で処理を行うことができることから、真空設備を必要とせず、設備費用を抑えることができ、連続生産にも対応でき、製膜速度を速くすることができる。

【0004】 このようなプラズマ処理装置は、電極間で放電プラズマを発生させることから、電極にも、製膜物

質が付着するという課題がある。特に大気圧プラズマ処理装置では、電極間の間隔を小さくしている場合が多く、この場合、電極間が製膜物質によって詰まってしまう問題が生じる場合がある。

【0005】 また、このようなプラズマ処理装置は、電極間に基材を配置することから、基材の大きさや形状が制約される。

【0006】 これに対し、特開平 9-59777 号では、電極間に基材を配置せず、電極間の外に配置し、該基材に、電極間にて不活性ガスを存在させ電圧を印加し発生させた励起不活性ガスと、反応ガスとを基材に吹き付けることで、基材の表面処理を行う技術が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、励起不活性ガスと反応ガスを基材に対して吹き付けるのみであると、反応ガスのプラズマ化が十分に行われず、基材に形成される膜の緻密さが劣化したり、膜に不純物が混合したりする等、基材への表面処理能力が低下する問題が発生したり、また、基材の製膜速度が低下して生産性が低下する等の問題も発生する。

【0008】 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、様々な大きさ、形状の基材の表面処理を可能とし、かつ基材への表面処理能力に優れ、低コストで生産性に優れた大気圧プラズマ処理装置、大気圧プラズマ処理方法及び大気圧プラズマ処理装置用の電極システムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、技術手段

(1) ~ (27) 項のいずれか 1 項により達成される。

【0010】 (1) 不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させる手段と、反応ガスと前記励起不活性ガスとを接触させて前記反応ガスをプラズマ化させる手段と、を有し、前記プラズマ化した反応ガスを基材の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理装置において、前記反応ガスが前記励起不活性ガスに挟み込まれる若しくは包み込まれるようにして接触することを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【0011】 (2) プラズマ化した反応ガスを基材の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理装置において、不活性ガスを前記基材表面に供給する不活性ガス供給手段と、前記不活性ガス供給手段内部の不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させる手段と、反応ガスを前記基材表面に供給する反応ガス供給手段と、を有し、前記反応ガスが前記励起不活性ガスに挟み込まれる若しくは包み込まれることにより、前記反応ガスをプラズマ化したことを特徴とする大気圧プラズマ処理装置。

【0012】 (3) 前記不活性ガス供給手段は、励起不活性ガス放出口を有し、前記反応ガス供給手段は、反

応ガス放出口を有しており、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガス放出口で挟み込む若しくは取り囲むように配置したことを特徴とする(2)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0013】(4) 前記不活性ガス供給手段は、第1の対向する平板電極対及び第2の対向する平板電極対により構成され、前記第1の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第2の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆したことを特徴とする(2)又は(3)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0014】(5) 前記反応ガス供給手段は、前記第1の対向する平板電極対及び前記第2の対向する平板電極対の間に形成されていることを特徴とする(4)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0015】(6) 前記不活性ガス供給手段は対向する円筒状の電極により構成され、前記対向する円筒状の電極の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆したことを特徴とする(2)又は(3)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0016】(7) 前記反応ガス供給手段は前記対向する円筒状の電極のうち、内側の電極の中に形成されていることを特徴とする(6)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0017】(8) 第1の対向する平板電極対と、第2の対向する平板電極対と、を有し、前記第1の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第2の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆し、さらに第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極とを対向するように配置した大気圧プラズマ処理装置であって、前記第1の対向する平板電極対の電極間、前記第2の対向する平板電極対の間それぞれに、不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口と、前記第1の対向する平板電極対の電極間、前記第2の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記第1の対向する平板電極対の電極間、前記第2の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記電極間で発生した励起不活性ガスを外に放出するための励起不活性ガス放出口と、対向する第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極との間に反応ガスを導入するための反応ガス導入口と、対向する第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極との間から前記反応ガスを外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガス放出口とで挟むように配置し、前記反応ガス放出口から放出される前記励起不活性ガスと前記励起不活性ガス放出口から放出される前記励

起不活性ガスが接触して発生するプラズマ化した反応ガスと接触する位置に基材を配置する大気圧プラズマ処理装置。

【0018】(9) 筒管状である外側電極と、該外側電極の筒管内に同じく筒管状である内側電極と、を有し、前記外側電極、前記内側電極の少なくとも一方の対向する面を誘電体で被覆した大気圧プラズマ処理装置であって、前記外側電極と前記内側電極の間に不活性ガスを導入する不活性ガス導入口と、前記外側電極と前記内側電極の間に不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記外側電極と前記内側電極の間で発生した前記励起不活性ガスを前記外側電極と前記内側電極間の外に放出するための励起不活性ガス放出口と、前記内側電極の筒管内に反応ガスを導入する反応ガス導入口と、前記内側電極の筒管内に導入された反応ガスを前記内側電極の筒管内の外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口の周囲を前記励起不活性ガス放出口で取り囲むように配置し、前記反応ガス放出口から放出される反応ガスと前記励起不活性ガス放出口から放出される励起不活性ガスが接触して発生するプラズマ化した反応ガスに接触する位置に基材を配置する大気圧プラズマ処理装置。

【0019】(10) 前記誘電体がセラミックス溶射膜を無機質材料で封孔処理したものであることを特徴とする(4)～(9)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0020】(11) 前記セラミックス溶射膜が $Al_2O_3$ であることを特徴とする(10)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0021】(12) 前記無機質材料が、ゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする(10)又は(11)に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0022】(13) 前記反応ガス放出口にノズル部材が配置されていることを特徴とする(3)～(12)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0023】(14) 前記励起不活性ガス放出口に励起不活性ガスの放出角度又は放出強度を調整するための部材が配置されていることを特徴とする(3)～(13)のいずれか1項に記載の大気圧プラズマ処理装置。

【0024】(15) 不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させ、反応ガスと前記励起不活性ガスとを接触させて反応ガスをプラズマ化させ、該プラズマ化させた反応ガスを基材に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法において、前記反応ガスに前記励起不活性ガスを包み込む若しくは挟み込むように接触させることを特徴とする大気圧プラズマ処理方法。

【0025】(16) プラズマ化した反応ガスを基材

の表面に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法において、不活性ガスを前記基材表面に供給する不活性ガス供給手段と、反応ガスを前記基材表面に供給する反応ガス供給手段と、を有し、前記不活性ガス供給手段内部で前記不活性ガスを励起させて励起不活性ガスを発生させ、その後前記反応ガスを前記励起不活性ガスで挟み込む若しくは包みこむことにより、前記反応ガスをプラズマ化したことを特徴とする大気圧プラズマ処理方法。

【0026】(17) 前記不活性ガス供給手段は励起不活性ガス放出口を有し、前記反応ガス供給手段は反応ガス放出口を有しており、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガスで挟み込む若しくは包み込むことにより、前記反応ガスをプラズマ化したことを特徴とする(16)に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【0027】(18) 第1の対向する平板電極対と、第2の対向する平板電極対と、を有し、前記第1の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第2の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆し、さらに第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極とを対向するように配置した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法であって、前記大気圧プラズマ処理装置は、前記第1の対向する平板電極対の電極間、前記第2の対向する平板電極対の電極間それぞれに、不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口と、前記第1の対向する平板電極対の電極間、前記第2の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記第1の対向する平板電極対の電極間、前記第2の対向する平板電極対の電極間それぞれに、前記励起不活性ガスを外に放出するための励起不活性ガス放出口と、対向する前記第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極との間に反応ガスを導入するための反応ガス導入口と、対向する前記第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極との間から反応ガスを外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口を前記励起不活性ガス放出口とで挟むように配置した大気圧プラズマ処理装置であり、前記反応ガス放出口から放出される前記反応ガスを前記励起不活性ガス放出口から放出される前記励起不活性ガスで挟み込むように接触させて前記反応ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した反応ガスを基材に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法。

【0028】(19) 筒管状である外側電極と、該外側電極の筒管内に同じく筒管状である内側電極と、を有し、前記外側電極、前記内側電極の少なくとも一方を誘電体で被覆した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧

プラズマ処理方法であって、前記大気圧プラズマ処理装置は、前記外側電極と前記内側電極の間に不活性ガスを導入する不活性ガス導入口と、前記外側電極と前記内側電極間に不活性ガスを大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、電圧を印加して励起不活性ガスを発生させる手段と、前記外側電極と前記内側電極間で発生した前記励起不活性ガスを前記外側電極と前記内側電極間の外に放出するための励起不活性ガス放出口と、前記内側電極の筒管内に反応ガスを導入する反応ガス導入口と、前記内側電極の筒管内に導入された反応ガスを前記内側電極の筒管内の外に放出するための反応ガス放出口と、を有し、前記反応ガス放出口の周囲を前記励起不活性ガス放出口で取り囲むように配置した大気圧プラズマ処理装置であり、前記反応ガス放出口から放出される前記反応ガスを前記励起不活性ガス放出口から放出される前記励起不活性ガスで包み込むように接触させて前記反応ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した反応ガスを基材に接触させて前記基材の表面処理を行う大気圧プラズマ処理方法。

【0029】(20) 前記誘電体がセラミックス溶射膜を無機質材料で封孔処理したものであることを特徴とする(18)又は(19)に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【0030】(21) 前記セラミックス溶射膜が $Al_2O_3$ であることを特徴とする(20)に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【0031】(22) 前記無機質材料が、ゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする(20)又は(21)に記載の大気圧プラズマ処理方法。

【0032】(23) 第1の対向する平板電極対と、第2の対向する平板電極対と、を有し、前記第1の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面と前記第2の対向する平板電極対の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆した大気圧プラズマ処理装置用の電極システムであって、前記第1の対向する平板電極対の一方の電極と前記第2の対向する平板電極対の一方の電極とを対向するように配置し、前記第1の対向する平板電極対の電極間と、前記第2の対向する平板電極対の電極間それぞれに電圧を印加することを特徴とする大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【0033】(24) 筒管状である外側電極と、該外側電極の筒管内に筒管状である内側電極と、を有し、前記外側電極、前記内側電極の少なくとも一方の電極の対向する面に誘電体を被覆した大気圧プラズマ処理装置用の電極システムであって、前記外側電極と前記内側電極間に電圧を印加することを特徴とする大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【0034】(25) 前記誘電体がセラミックス溶射膜を無機質材料で封孔処理したものであることを特徴と

する(23)又は(24)に記載の大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【0035】(26) 前記セラミックス溶射膜が $Al_2O_3$ であることを特徴とする(25)に記載の大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【0036】(27) 前記無機質材料が、ゾルゲル反応により硬化するアルコキシシランであることを特徴とする(25)又は(26)に記載の大気圧プラズマ処理装置用の電極システム。

【0037】以下に本発明を詳細に説明する。本発明者らは、電極間で、反応ガスをプラズマ化するのではなく、電極間の外で、励起不活性ガスと接触させて反応ガスをプラズマ化することで、電極間の汚れを防止することに着眼し、その際には、電極間の外で、反応ガスを効率よくプラズマ化する必要があり、これにより、基材への製膜速度や、基材に形成された膜の緻密さ等を向上させることができることを見出した。

【0038】本発明者らは、電極間の外で反応ガスを効率よくプラズマ化させるためには、反応ガスに励起した不活性ガスを包み込むように若しくは挟み込むように接触させることで、反応ガスが効率よくプラズマ化されることを見出した。

【0039】本発明において励起不活性ガスとは、電子が解離、イオン化された状態になった不活性ガス分子を含有する不活性ガス又は電子が高エネルギー状態に遷移し、ラジカル化された不活性ガス分子を含有する不活性ガスのことをいう。

【0040】反応ガスをプラズマ化するとは、反応ガスに励起不活性ガスを接触させることにより、反応ガス中の分子の少なくとも一部をイオン化又はラジカル化された分子とすることをいう。また、効率よくプラズマ化するというのは、接触させた反応ガス中に占める反応ガス分子におけるイオン化された反応ガス分子の割合が高いことである。

【0041】本発明において大気圧又は大気圧近傍の圧力下とは、 $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ の圧力下である。本発明において、電圧を印加する電極間のさらに好ましい圧力は、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$ である。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明の大気圧プラズマ処理装置、大気圧プラズマ処理方法及び大気圧プラズマ処理装置用の電極システムについて、以下にその実施の形態を図を用いて説明するが、本発明はこれに限定されない。また、以下の説明には用語等に対する断定的な表現が含まれている場合があるが、本発明の好ましい例を示すものであって、本発明の用語の意義や技術的な範囲を限定するものではない。

【0043】図1は本発明のプラズマ処理装置の一例を示す斜視図である。1、2、1'、2'は長方形で同じ大きさである平板電極であり、平板電極1と平板電極2

は対向するように配置され、平板電極1'と平板電極2'も対向するように配置されている。さらに平板電極2と平板電極2'も対向するように配置されている。また、各平板電極は四隅をそろえて配置されている。平板電極1と2、平板電極1'と2'の対向する面には誘電体を被覆しており、該誘電体は、 $Al_2O_3$ セラミックスを溶射後、アルコキシシランで封孔処理したものである。

【0044】本発明の大気圧プラズマ処理装置の一つは、平板電極1、2の少なくとも一方の電極の対向する面と平板電極1'、2'のうち少なくとも一方の電極の対向する面が誘電体で被覆されていればよい。

【0045】電極材料には、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属を用いることができる。ステンレスは加工し易く好ましく用いることができる。誘電体としては、ケイ酸塩系ガラス・ホウ酸塩系ガラス・リン酸塩系ガラス・ゲルマン酸塩系ガラス・亜テルル酸塩ガラス・アルミン酸塩ガラス・バナジン酸塩ガラス等を用いることが出来る。この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易い。また、気密性の高い高耐熱性のセラミックスを焼結したセラミックスを用いることも好ましい。セラミックスの材質としては例えばアルミナ系、ジルコニア系、窒化珪素系、炭化珪素系のセラミックスが挙げられるが、中でもアルミナ系のセラミックスが好ましく、アルミナ系のセラミックスの中でも特に $Al_2O_3$ を用いるのが好ましい。アルミナ系のセラミックスの厚みは $1\text{ mm}$ 程度が好ましく、体積固有抵抗は $10^8\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましい。

【0046】セラミックスは、無機質材料で封孔処理されているのが好ましく、これにより電極の耐久性を向上させることができる。

【0047】封孔処理はセラミックスに封孔剤である金属アルコキシドを主原料とするゾルをセラミックス上に塗布した後に、ゲル化させて硬化させることで、強固な3次元結合を形成させ均一な構造を有する金属酸化物によって、セラミックスの封孔処理をすることができる。

【0048】また、ゾルゲル反応を促進するためにエネルギー処理を行うことが好ましい。ゾルにエネルギー処理をすることによって、金属-酸素-金属の3次元結合を促進することができる。

【0049】エネルギー処理には、プラズマ処理や、 $200^\circ\text{C}$ 以下の加熱処理、UV処理が好ましい。

【0050】対向する平板電極1、2間、平板電極1'、2'間、平板電極2、2'間の隙間のうち、向かい合う隙間が蓋体17、17'によって塞がれている。尚、本明細書において、電極間の隙間とは、対向する電極間(電極と電極の間に存在する領域)とその他の領域とで気体等の移動が可能な通路のことをいい、電極間に存在する領域は含まないこととする。隙間を塞ぐとは、該通路を塞いで電極間とその他の領域とで気体等が移動



できないようにすることをいう。平板電極 1, 2, 1', 2' は長方形平板電極であるので、対向する平板電極 1, 2 間、平板電極 1', 2' 間、平板電極 2, 2' 間それぞれは四方に隙間を有することになる。

【0051】3, 3' は電極 1, 2 間、電極 1', 2' 間に不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口であり、電極 1, 2 間、電極 1, 2 間の隙間のうち、蓋体 17, 17' で塞がれていない、向かい合う隙間の一方の隙間を、不活性ガス導入口 3, 3' として用いている。不活性ガス導入口 3 と不活性ガス導入口 3' は同じ方向の隙間を用いている。

【0052】図 1 の大気圧プラズマ処理装置においては、不活性ガス導入口 3, 3' は、電極 1, 2 間、電極 1', 2' 間の隙間の一部をそのまま不活性ガス導入口 3, 3' として用いているが、該隙間にさらに部材を設けることで、不活性ガス導入口 3, 3' を平板電極 1, 2 間、平板電極 1', 2' 間に不活性ガスを効率よくかつ容易に導入することができる形状にするのが好ましい。

【0053】4, 4' は、電極 1, 2 間、電極 1', 2' 間で発生した励起不活性ガスを電極 1, 2 間、電極 1', 2' 間の外に放出するための励起不活性ガス放出口であり、電極 1, 2 間、電極 1', 2' 間の隙間のうち、不活性ガス導入口 3, 3' と向かい合う隙間をそれぞれ励起不活性ガス放出口 4, 4' として用いる。よって、励起不活性ガス放出口 4 と励起不活性ガス放出口 4' は同じ方向の隙間を用いることになる。

【0054】図 1 の大気圧プラズマ処理装置においては、励起不活性ガス放出口 4, 4' は、電極 1, 2 間、電極 1', 2' 間の隙間の一部をそのまま励起不活性ガス放出口 4, 4' として用いているが、該隙間にさらにノズルのような部材を設けることで、平板電極 1, 2 間、平板電極 1', 2' 間で発生した励起不活性ガスを外部に放出する際に放出角度や放出強度を調整できるようにするのが好ましい。

【0055】5 は電極 2, 2' 間に反応ガスを導入するための反応ガス導入口であり、電極 2, 2' 間の隙間のうち、蓋体 17, 17' で塞がれていない、向かい合う隙間の一方の隙間を、反応ガス導入口 5 として用いている。尚、反応ガス導入口 5 は不活性ガス導入口 3, 3' と同じ方向の隙間を用いる。

【0056】図 1 の大気圧プラズマ処理装置においては、反応ガス導入口 5 は、電極 2, 2' 間で形成される隙間の一部をそのまま反応ガス導入口 5 としているが、該隙間にさらに部材を設けることで、反応ガス導入口 5 を平板電極 2, 2' 間に反応ガスを効率よくかつ容易に導入することができる形状にするのが好ましい。

【0057】6 は、電極 2, 2' 間に導入した反応ガスを電極 2, 2' 間の外に放出するための反応ガス放出口であり、平板電極 2, 2' 間の隙間のうち、反応ガス導

入口 5 と向かい合う隙間を反応ガス放出口 6 として用いている。よって、反応ガス放出口 6 は励起不活性ガス放出口 4, 4' と同じ方向となる隙間を用いることになる。

【0058】図 1 の大気圧プラズマ処理装置においては、反応ガス放出口 6 は、電極 2, 2' 間の隙間の一部をそのまま反応ガス放出口 6 として用いているが、該隙間にさらにノズルのような部材を設けることで、平板電極 2, 2' 間に存在する反応ガスを外部に放出する際に放出角度や放出強度を調整できるようにするのが好ましい。

【0059】本実施形態では、平板電極 2, 2' 間をそのまま反応ガスの通路として用いているが、反応ガス導入口 5 と反応ガス放出口 6 をチューブ等でつなぎ、電極 2, 2' 間を通過する構造としてもよい。

【0060】前述したように、反応ガス放出口 6、励起不活性ガス放出口 4, 4' は同じ方向の隙間を用いており、また、反応ガス放出口 6 は、励起不活性ガス放出口 4 と励起不活性ガス放出口 4' に挟まれた構造となる。従って、反応ガス放出口 6 から放出される反応ガスは、励起不活性ガス放出口 4 から放出される励起不活性ガスと、励起不活性ガス放出口 4 から放出される励起不活性ガスに挟まれた状態で接触する。これにより、反応ガスが効率よくプラズマ化されるようになる。

【0061】本実施形態では、1 つの反応ガス放出口を 2 つの励起不活性ガス放出口で挟み込む構造としているが、新たに励起不活性ガスを放出する平板電極対を設け、その間に新たに反応ガス放出口を設け、構造としては、端から順に励起不活性ガス放出口、反応ガス放出口、励起不活性ガス放出口、反応ガス放出口、励起不活性ガス放出口を並べた構造にして挟み込むようにしても良い。

【0062】本発明に用いられる反応ガスとして、好ましくは、有機フッ素化合物、金属化合物を好ましく挙げることが出来る。有機フッ素化合物を用いることにより反射防止層等に有用な低屈折率層や防汚層を形成することができる。金属化合物では、低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層や、ガスバリア層、帯電防止層、透明導電層を形成することができる。

【0063】有機フッ素化合物としては、フッ化炭素やフッ化炭化水素等のガスが好ましく、例えば、フッ化メタン、フッ化エタン、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロペン、6-フッ化プロピレン等のフッ化炭素化合物；1, 1-ジフルオロエチレン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン等のフッ化炭化水素化合物；ジフルオロジクロロメタン、トリフルオロクロロメタン等のフッ化塩化炭化水素化合物；1, 1, 1,

3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、パーフルオロブタノール等のフッ化アルコール；ビニルトリフルオロアセテート、1, 1, 1-トリフルオロエチルトリフルオロアセテート等のフッ化カルボン酸エステル；アセチルフルオリド、ヘキサフルオロアセトン、1, 1, 1-トリフルオロアセトン等のフッ化ケトン等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。

【0064】有機フッ素化合物は、ブラズマ放電処理によって腐食性ガスあるいは有害ガスが発生しないような化合物を選ぶのが好ましいが、それらが発生しない条件を選ぶことも出来る。有機フッ素化合物を本発明に有用な反応性ガスとして使用する場合、常温常圧で有機フッ素化合物が気体であることが目的を遂行するのに最も適切な反応性ガス成分としてそのまま使用でき好ましい。これに対して常温常圧で液体または固体の有機フッ素化合物の場合には、加熱や減圧等の気化装置などの手段により気化して使用すればよく、また適切な有機溶媒に溶解して噴霧あるいは蒸発させて用いてもよい。

【0065】金属化合物としては、Al、As、Au、B、Bi、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、In、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Pt、Rh、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、W、Y、ZnまたはZr等の金属化合物または有機金属化合物を挙げることができ、Al、Ge、In、Sb、Si、Sn、Ti、W、ZnまたはZrが金属化合物として好ましく用いられるが、特に、珪素化合物、チタン化合物、錫化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、アルミ化合物、銅化合物、銀化合物が好ましい。

【0066】これらのうち珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等のアルキルシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の珪素アルコキシド等の有機珪素化合物；モノシラン、ジシラン等の珪素水素化合物；ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロゲン化珪素化合物；その他オルガノシラン等を挙げることが出来、何れも好ましく用いることが出来る。また、これらは適宜組み合わせ用いることが出来る。上記の珪素化合物は、取り扱い上の観点から珪素アルコキシド、アルキルシラン、珪素水素化合物が好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、特に有機珪素化合物として珪素アルコキシドが好ましい。

【0067】チタン化合物、錫化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、アルミ化合物、銅化合物、銀化合物としては、有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、金属水素化合物、金属アルコキシド化合物が好ましい。有機

金属化合物の有機成分としてはアルキル基、アルコキシド基、アミノ基が好ましく、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラジメチルアミノチタン等を好ましく挙げることが出来る。有機チタン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物、有機アルミ化合物、有機銅化合物、有機銀化合物は、中屈折率層や高屈折率層を形成するのに非常に有用である。ハロゲン化金属化合物としては、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン等を挙げることができ、更に金属水素化合物としては、モノチタン、ジチタン等を挙げることができる。本発明においては、チタン系の有機金属化合物を好ましく用いることができる。

【0068】不活性ガスとしては、He、Ar等の希ガスが好ましく用いられるが、HeとArを混合した希ガスも好ましく、気体中に占める不活性ガスの割合は、90体積%～99.9体積%であることが好ましい。大気圧ブラズマを効率よく発生させるという点から不活性ガス中のArガス成分を多くするのも好ましいが、コスト的な観点からもArガス成分を90体積%～99.9体積%を用いるのが好ましい。

【0069】なお、不活性ガスには水素ガスや酸素ガスを不活性ガスに対して0.1体積%～10体積%混合させて使用してもよく、このように補助的に使用することにより薄膜の硬度を著しく向上させることが出来る。

【0070】7は電極1、2間、電極1'、2'間に高周波電圧を印加するための高周波電源である。8はアースであり、電極2、2'はアース8に接地している。

【0071】平板電極間1、2間、平板電極間1'、2'間に存在させる不活性ガスは、大気圧又は大気圧近傍の圧力下で存在させ、高周波電源7によって、平板電極間1、2間、平板電極間1'、2'間に電圧を印加させることで不活性ガスを励起させ、励起不活性ガスを発生させる。

【0072】9は基材であり、本発明の大気圧ブラズマ処理装置は電極間の外に配置される。基材9は、反応ガス放出口6の反応ガス放出方向と、励起不活性ガス放出口4、4'の励起不活性ガス放出方向で、反応ガス放出口6から放出される反応ガスが、励起不活性ガス放出口4、4'から放出される励起不活性ガスに挟み込まれるようにして接触して発生したブラズマ化した反応ガスと接触される位置に配置され、基材9の表面処理が行われる。

【0073】本発明の大気圧ブラズマ処理装置は、電極間の外で基材の表面処理を行うことから、基材9には従来処理されている支持体のようなシート状の基材のみでなく、様々な大きさ、形状のものを処理することが可能となる。例えば、レンズ形状、球状などの厚みを有するような形状の基材も表面処理を行うことができる。

【0074】本発明の大気圧ブラズマ処理装置で処理さ

れる基材の材質は特に限定はないが、セルローストリアセテート等のセルロースエステル基体、ポリエステル基体、ポリカーボネート基体、ポリスチレン基体、ポリオレフィン基体、等処理することができる。

【0075】具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン系、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン系、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート等を挙げることができる。これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックス（日本ゼオン（株）製）、ARTON（日本合成ゴム（株）製）などの市販品を使用することができる。

【0076】10は、基材9を運搬するためのベルトコンベアである。ベルトコンベア10は基材9をプラズマ化された反応ガスと接触できる位置へと運搬する。さらに、基材9に表面処理が施された後は、基材9を装置外へと運搬する。ベルトコンベア10は、基材9の表面処理を妨げないものであれば、どのような材質のものを用いても良いが、表面処理による汚れが付着しにくい材質を用いるのが好ましい。

【0077】図1の大気圧プラズマ処理装置に用いられる電極システムは、電極1、2、1'、2'で構成され、電極1、2間と電極1'、2'間に電圧が印加されるようになっているのであるが、この電極システムを複数設け、さらに各電極システムに不活性ガス導入口、励起不活性ガス放出口、反応ガス導入口、反応ガス放出口を設けることで、基材の表面処理を複数回行うことができるようになるので好ましい。これにより、基材9に異なる成分の複数製膜を施したりすることができる。複数の電極システムはベルトコンベア10の搬送方向に沿って並べて配置することで、ベルトコンベア10上に置かれた基材9を省スペースで効率よく基材の表面処理を行うことができるので好ましい。

【0078】次に図1に示した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法を説明する。

【0079】不活性ガス導入口3、3'から電極1、2間、電極1'、2'間に不活性ガスを導入し、電極1、2間、電極1'、2'間に大気圧又は大気圧近傍の圧力下で不活性ガスを存在させる。電極1、2間、電極1'、2'間に高周波電源7によって高周波電圧が印加

され、電極1、2間、電極1'、2'間に存在する不活性ガスを励起させ励起不活性ガスを発生させる。電極1、2間、電極1'、2'間で発生した励起不活性ガスは、新たに不活性ガス導入口3、3'から導入されてくる不活性ガスに押され、また、蓋体17、17'によって電極の側面方向の隙間は塞がれていることから、励起不活性ガス放出口4、4'より電極1、2間、電極1'、2'間の外へと放出される。

【0080】一方、電極2、2'間には反応ガス導入口5から反応ガスが導入される。電極2、2'間に導入された反応ガスは、新たに反応ガス導入口5から導入されてくる反応ガスに押され、また、蓋体17、17'によって電極の側面方向の隙間は塞がれていることから、反応ガス放出口6から電極2、2'間の外へと放出される。

【0081】反応ガス放出口6から放出される反応ガスは、励起不活性ガス放出口4と励起不活性ガス放出口4'から放出される励起不活性ガスとに挟み込まれるようにして接触し、反応ガスはプラズマ化される。

【0082】ベルトコンベア10上に置かれた基材9はベルトコンベア10によって、プラズマ化された反応ガスが基材9に接触する位置へと運搬され、基材9に表面処理が施される。表面処理が施された基材9は表面処理が施された装置外部へと運搬される。

【0083】図2は、本発明の他の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す斜視図である。尚、以降の図の説明においては、前述の図の説明で説明された符号と同じ符号のものの説明及びそれに関連する説明について省略されている場合があるが、特に説明がない限りは前述の図の説明と同じである。

【0084】11は内側電極であり、12は外側電極である。内側電極11、外側電極12は、円筒状の電極であり、外側電極12の筒管内に内側電極11を同心配置している。

【0085】本実施形態では内側電極11、外側電極12の対向する面を共に誘電体で被覆したが、内側電極11、外側電極12のうちどちらかの電極の対向する面に誘電体が被覆されていればよい。

【0086】内側電極11、外側電極12には、先ほど図1で説明した電極1、2、1'、2'に用いることができる電極、誘電体を用いることができる。

【0087】13は内側電極11と外側電極12の間に不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口である。内側電極11と外側電極12の間とは、外側電極12の筒管内の領域において、内側電極11及び内側電極11の筒管内の領域を除いた領域である。また、不活性ガス導入口13は内側電極11と外側電極12の間の隙間の一方を用いる。

【0088】図2の大気圧プラズマ処理装置においては、不活性ガス導入口13は、内側電極11と外側電極

12の間の隙間の一部をそのまま不活性ガス導入口13として用いているが、該隙間にさらに部材を設けることで、不活性ガス導入口13を内側電極11と外側電極12の間に不活性ガスを効率よく容易に導入することができる形状にするのが好ましい。

【0089】14は、内側電極11と外側電極12の間に発生した励起不活性ガスを内側電極11と外側電極12の間の外に放出するための励起不活性ガス放出口であり、内側電極11と外側電極12の間の隙間のうち不活性ガス導入口13として用いていないほうの隙間を用いる。

【0090】図2の大気圧プラズマ処理装置においては、励起不活性ガス放出口14は、内側電極11と外側電極12の間の隙間の一部をそのまま励起不活性ガス放出口14としているが、該隙間にさらにノズルのような部材を設けることで、内側電極11と外側電極12の間に発生した励起不活性ガスを外部に放出する際に放出角度や放出強度を調整できるようにするのが好ましい。

【0091】15は内側電極11の筒管内に反応ガスを導入するための反応ガス導入口であり、内側電極11の筒管の口のうちの、一方の口を、反応ガス導入口5として用いている。尚、反応ガス導入口5は不活性ガス導入口13と同じ方向となる口を用いる。

【0092】図2の大気圧プラズマ処理装置においては、反応ガス導入口15は、内側電極11の筒管の口の一部をそのまま反応ガス導入口15として用いているが、該筒管の口にさらに部材を設けることで、反応ガス導入口15を内側電極11の筒管内に反応ガスを効率よく容易に導入することができる形状にするのが好ましい。

【0093】16は、内側電極11の筒管内に導入した反応ガスを筒管内の外に放出するための反応ガス放出口であり、内側電極11の筒管の口のうちの、反応ガス導入口15として用いていないほうの口を用いる。よって、反応ガス放出口16は励起不活性ガス放出口14と同じ方向となることになる。

【0094】図2の大気圧プラズマ処理装置においては、内側電極11の筒管の口の一部をそのまま反応ガス放出口16としているが、該筒管の口にさらにノズルのような部材を設けることで、該反応ガスを外部に放出する際に放出角度や放出強度を調整できるようにするのが好ましい。

【0095】本実施形態では、内側電極11の筒管自体をそのまま反応ガスの通路として用いているが、反応ガス導入口5と反応ガス放出口6をチューブ等でつなぎ、内側電極11の筒管内を通過する構造としてもよい。

【0096】前述したように、反応ガス放出口16と励起不活性ガス放出口14は同じ方向に設けられ、また、反応ガス放出口16は、励起不活性ガス放出口14に周囲を囲まれた構造となる。従って、反応ガス放出口16

から放出される反応ガスは、励起不活性ガス放出口14から放出される励起不活性ガスに包まれた状態で接触する。これにより、反応ガスが効率よくプラズマ化される。

【0097】本実施形態では、1つの反応ガス放出口の周囲を励起不活性ガス放出口で囲んだ構造としているが、内側電極の内側に新たに筒管状である内側電極、外側電極を設け、同様に反応ガス放出口、不活性ガス放出口を設け、構造としては、内側から順に、反応ガス放出口、励起不活性ガス放出口、反応ガス放出口、励起不活性ガス放出口という構造にすると、反応ガスが励起不活性ガスと包み込んで接触し、さらに挟み込んで接触するので好ましい。

【0098】図2の大気圧プラズマ処理装置に用いられる電極システムは、内側電極11と外側電極12で構成され、内側電極11と外側電極12の間に高周波電源7で電圧を印加されるようになっているのであるが、この電極システムを複数設け、さらに各電極システムに不活性ガス導入口、励起不活性ガス放出口、反応ガス導入口、反応ガス放出口を設けることで、基材の表面処理を複数回行うことができるようになるので好ましい。これにより、基材9に異なる成分の複数製膜を施したりすることができる。複数の電極システムはベルトコンベア10の搬送方向に沿って並べて配置することで、ベルトコンベア10上に置かれた基材9を省スペースで効率よく基材の表面処理を行うことができるので好ましい。

【0099】次に図2に示した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法を説明する。

【0100】不活性ガス導入口13から内側電極11と外側電極12の間に不活性ガスを導入し、内側電極11と外側電極12の間に大気圧又は大気圧近傍の圧力下で不活性ガスを存在させる。内側電極11と外側電極12の間に高周波電源7によって高周波電圧が印加され、内側電極11と外側電極12の間に存在する不活性ガスを励起して励起不活性ガスを発生させる。内側電極11と外側電極12の間で発生した励起不活性ガスは、新たに不活性ガス導入口13から導入されてくる不活性ガスに押し出されるようにして、励起不活性ガス放出口14より内側電極11と外側電極12の間から外部へと放出される。

【0101】一方、反応ガス導入口15から内側電極11の筒管内に反応ガスを導入し、反応ガス放出口16から反応ガスを放出する。

【0102】反応ガス放出口16から放出される反応ガスは、反応ガス放出口16のまわりを取り囲む励起不活性ガス放出口14から放出される励起不活性ガスに包み込まれるようにして接触し、反応ガスはプラズマ化される。

【0103】ベルトコンベア10上に置かれた基材9は、ベルトコンベア10によってプラズマ化された反応

ガスと接触できる位置へと運搬され、表面処理が施される。表面処理が施された基材 9 は装置外部へと運搬される。

【0104】図 3 は、従来の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す断面図である。18 は反応ガス容器であり、反応ガスを導入する反応ガス導入口 5' と反応ガスを放出する反応ガス放出口 6' を有する。

【0105】次に図 3 に示した大気圧プラズマ処理装置を用いた大気圧プラズマ処理方法を説明する。

【0106】不活性ガス導入口 3 から電極 1, 2 間に不活性ガスを導入し、電極 1, 2 間に大気圧又は大気圧近傍の圧力下で不活性ガスを存在させる。不活性ガスが導入された電極 1, 2 間には高周波電源 7 によって高周波電圧が印加され、電極 1, 2 間に存在する不活性ガスを励起させ励起不活性ガスを発生させる。電極 1, 2 間で発生した励起不活性ガスは、励起不活性ガス放出口 4 より電極 1, 2 間の外へと放出される。

【0107】一方、反応ガス容器 18 には反応ガス導入口 5' から反応ガスが導入される。反応ガス容器 18 に導入された反応ガスは、反応ガス放出口 6' から反応ガス容器 18 の外へと放出される。

【0108】反応ガス放出口 6 から放出される反応ガスの放出方向と、励起不活性ガス放出口 4 から放出される励起不活性ガスの放出方向が交差するようにして、反応ガスと励起不活性ガスとを接触させ、反応ガスをプラズマ化する。

【0109】ベルトコンベア 10 上に置かれた基材 9 はベルトコンベア 10 によって、プラズマ化された反応ガスが基材 9 に接触する位置へと運搬され、基材 9 に表面処理が施される。表面処理が施された基材 9 は表面処理が施された装置外部へと運搬される。

#### 【0110】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0111】〈実施例 1〉試料 1～6 の作製

##### (1-1) 試料 1 の作製

図 1 に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて基材 9 に製膜を行った。不活性ガス導入口 3, 3' より導入される不活性ガスにはガス種 A、反応ガス導入口 5 より導入される反応ガスにはガス種 B を用いた。

【0112】ガス種 A : アルゴンガス 98.5%、水素ガス 1.5%

ガス種 B : テトラエトキシシラン 0.3%、アルゴンガス 99.7% (エステック社製気化器によりアルゴンガス中にテトラエトキシシランを気化)

ガス種 A, B は 2 : 1 の割合で供給した。

【0113】電極 1, 2, 1', 2' は電極にステンレス SUS 316 を用い、さらに、電極の表面にアルミナセラミックを 1mm になるまで溶射被覆させた後、アルコキシシランモノマーを有機溶媒に溶解させた塗布液を

アルミナセラミック被膜に塗布し、乾燥させた後に、150℃で加熱し封孔処理を行って誘電体を形成した。電極の誘電体を被覆していない部分に高周波電源 7 の接続やアース 8 接地を行った。

【0114】高周波電源 7 にはパール工業製高周波電源を用いた。周波数は 2MHz である。また放電出力は 10W/cm<sup>2</sup> に設定した。

【0115】基材 9 には、厚み 2mm のレンズを用いた。製膜を行ったレンズを試料 1 とした。

##### (1-2) 試料 2 の作製

図 2 に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて基材に製膜を行った。不活性ガス導入口 13 より導入される不活性ガスにはガス種 A、反応ガス導入口 15 より導入される反応ガスにはガス種 B を用いた。

【0116】ガス種 A, B は 2 : 1 の割合で供給した。内側電極 11、外側電極 12 には電極にステンレス SUS 316 を用い、さらに、電極の表面にアルミナセラミックを 1mm になるまで溶射被覆させた後、アルコキシシランモノマーを有機溶媒に溶解させた塗布液をアルミナセラミック被膜に塗布し、乾燥させた後に、150℃で加熱し封孔処理を行って誘電体を形成した。電極の誘電体を被覆していない部分に高周波電源 7 の接続やアース 8 接地を行った。

【0117】高周波電源 7 にはパール工業製高周波電源を用いた。周波数は 2MHz である。また放電出力は 10W/cm<sup>2</sup> に設定した。

【0118】基材 9 には、実施例 1 と同様に 2mm のレンズを用いた。製膜を行ったレンズを試料 2 とした。

##### (1-3) 試料 3 の作製

図 3 に示す大気圧プラズマ処理装置を用いて基材に製膜を行った。不活性ガス導入口 3 より導入される不活性ガスにはガス種 A、反応ガス導入口 5' より導入される反応ガスにはガス種 B を用いた。

【0119】ガス種 A, B は 2 : 1 の割合で供給した。電極 1, 2 は電極にステンレス SUS 316 を用い、さらに、電極の表面にアルミナセラミックを 1mm になるまで溶射被覆させた後、アルコキシシランモノマーを有機溶媒に溶解させた塗布液をアルミナセラミック被膜に塗布し、乾燥させた後に、150℃で加熱し封孔処理を行って誘電体を形成した。電極の誘電体を被覆していない部分に高周波電源 7 の接続やアース 8 接地を行った。

【0120】高周波電源 7 にはパール工業製高周波電源を用いた。周波数は 2MHz である。また放電出力は 10W/cm<sup>2</sup> に設定した。

【0121】基材 9 には、厚み 2mm のレンズを用いた。製膜を行ったレンズを試料 3 とした。

##### (1-4) 試料 4 の作製

(1-1) において、反応ガス導入口 5 より導入される反応ガスにガス種 C を用いる以外は (1-1) と同様にして、試料 4 を作製した。

【0122】ガス種C：テトライソプロポキシチタン0.3%、アルゴンガス99.7%（エステック社製気化器によりアルゴンガス中にテトライソプロポキシチタンを気化）

（1-5）試料5の作製

（1-2）において、反応ガス導入口15より導入される反応ガスにガス種Cを用いる以外は（1-2）と同様にして試料5を作製した。

（1-6）試料6の作製

（1-3）において、反応ガス導入口5'より導入される反応ガスにガス種Cを用いる以外は（1-3）と同様にして試料6を作製した。

【0123】〈実施例2〉試料1～6の評価

得られた試料1～6について、残存カーボン濃度及び膜の屈折率を比較した。

〈残存カーボン濃度測定〉残存カーボン濃度測定は、XPS表面分析装置を用いてその値を測定した。XPS表面分析装置としては、VGサイエンティフィックス社製ESCALAB-200Rを用いた。X線アノードにはMgを用い、出力600W（加速電圧15kV、エミッション電流40mA）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なAg3d5/2ピークの半値幅で規定したとき、1.5～1.7eVとなるように設定した。測定をおこなう前に、汚染による影響を除くために、薄膜の膜厚の10～20%の厚さに相当する表面層をArイオンエッチングを用いてエッチング除去した。

【0124】まず、結合エネルギー0eVから1100eVの範囲を、データ取り込み間隔1.0eVで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。

【0125】次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を0. \*

\*2eVとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンをおこない、各元素のスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、測定装置、あるいは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、VAMAS-SCA-JAPAN製のCOMMON DATA PROCESSING SYSTEM（Ver. 2.3以降が好ましい）上に転送した後、同ソフトで処理をおこない、残存カーボン濃度の値を原子数濃度（atomic concentration）として求めた。

【0126】定量処理をおこなう前に、各元素についてCount Scaleのキャリブレーションをおこない、5ポイントのスムージング処理をおこなった。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度（cps\*eV）を用いた。バックグラウンド処理には、Shirleyによる方法を用いた。尚、Shirley法については、D. A. Shirley, Phys. Rev., B5, 4709（1972）を参考にすることができる。

〈屈折率測定〉屈折率の測定には、膜の分光反射率を分光光度計1U-4000型（日立製作所製）を用いて、5度正反射の条件にて反射率の測定を行った。測定は、観察側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、反射率（400nm～700nmの波長について）の測定を行った。該スペクトルの $\lambda/4$ 値より光学膜厚を算出し、それを基に屈折率を算出した。ここでは、最も高い屈折率を該膜の屈折率として採用した。

【0127】測定結果を表1に示す。

【0128】

【表1】

試料No.	残存カーボン濃度(%)	屈折率	備考
1	1.3	1.45	本発明
2	0.8	1.45	本発明
3	23	1.41	比較例
4	1.4	2.15	本発明
5	0.9	2.21	本発明
6	31	1.8	比較例

【0129】表1から明らかなように、本発明の大気圧プラズマ処理装置で製膜した試料は、残存カーボン濃度が低く不純物の混入が少ないことが判明した。さらに本発明の大気圧プラズマ処理装置で製膜した試料は、屈折率が高いことから、形成された膜がポーラス構造をとり孔部に空気が入らずに緻密度が高い膜が形成されたことが伺える。

【0130】

【発明の効果】本発明により、様々な形状の基材の表面処理を行うことが可能となり、かつ、基材に優れた表面処理を施すことができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す斜視図である。

【図2】本発明の大気圧プラズマ処理装置の他例を示す斜視図である。

【図3】従来の大気圧プラズマ処理装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1, 2, 1', 2' 平板電極

3, 3', 13 不活性ガス導入口

4, 4', 14 励起不活性ガス放出口

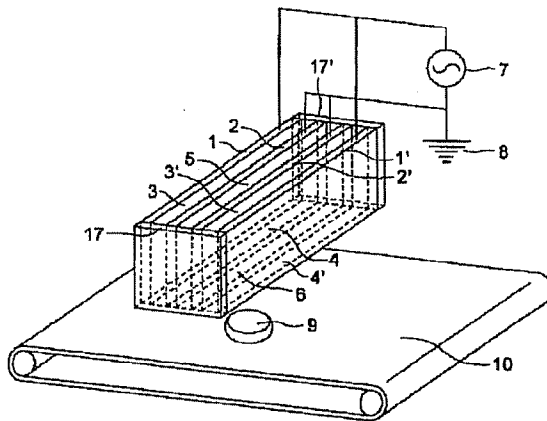
5, 5', 15 反応ガス導入口

50 6, 6', 16 反応ガス放出口

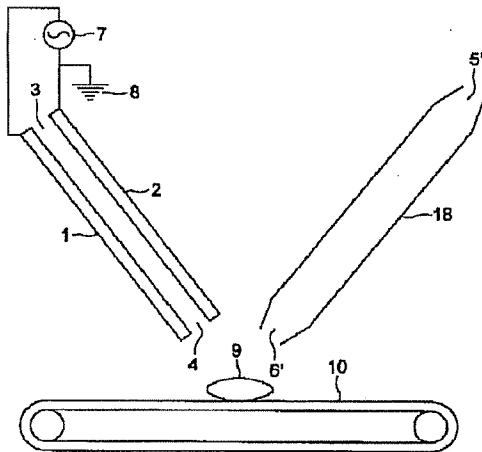
25

- 7 高周波電源  
8 アース  
9 基材  
10 ベルトコンベア

【図1】



【図3】



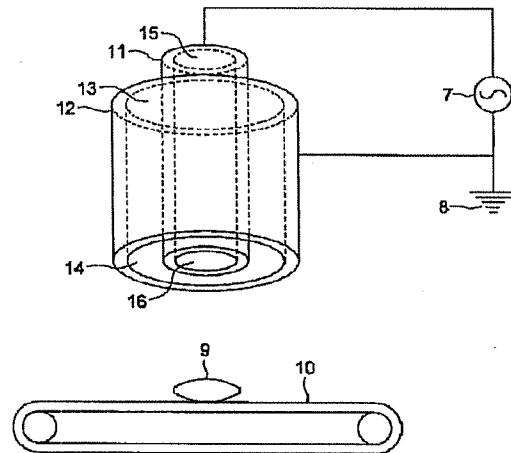
フロントページの続き

(72) 発明者 近藤 慶和  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

- 11 内側電極  
12 外側電極  
17, 17' 蓋体  
18 反応ガス容器

26

【図2】



(72) 発明者 西脇 彰  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

Fターム(参考) 4G075 AA24 AA30 BC01 BD14 CA47  
CA63 EC21 FB04  
4K030 AA06 AA16 AA17 BA29 CA06  
FA01 KA30